

ends of reproducible dia., which is constant over the tinned length and is not greater than the dia. of the insulated wire, are produced. Such tinned ends are advantageous in the prodn. of clamped electrical connections.

0/8

Title Terms: TINNED; INSULATE; WIRE; END; WITHDRAW; CUT; INSULATE; END;  
SECTION; HOLD; WIRE; STRAND

Derwent Class: M13; P55; V04

International Patent Class (Additional): B23K-001/08

File Segment: CPI; EPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): M13-A; M23-A

Manual Codes (EPI/S-X): V04-A04C; V04-P09

? e pn=de 2131369

Ref	Items	Index-term
E1	1	PN=DE 2131366
E2	1	PN=DE 2131367
E3	0	*PN=DE 2131369
E4	1	PN=DE 2131371
E5	1	PN=DE 2131374
E6	1	PN=DE 2131377
E7	1	PN=DE 2131379
E8	1	PN=DE 2131383
E9	1	PN=DE 2131384
E10	1	PN=DE 2131385
E11	1	PN=DE 2131391
E12	1	PN=DE 2131392

Enter P or PAGE for more

? e pn=jp 55097231

Ref	Items	Index-term
E1	1	PN=JP 55097229
E2	1	PN=JP 55097230
E3	1	*PN=JP 55097231
E4	1	PN=JP 55097232
E5	1	PN=JP 55097233
E6	1	PN=JP 55097234
E7	1	PN=JP 55097235
E8	1	PN=JP 55097236
E9	1	PN=JP 55097237
E10	1	PN=JP 55097238
E11	1	PN=JP 55097239
E12	1	PN=JP 55097240

Enter P or PAGE for more

? s e3

S2

1 PN='JP 55097231'

? t 2/9/1

2/9/1

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI

(c) 2002 Thomson Derwent. All rts. reserv.

002545041

WPI Acc No: 1980-63068C/ 198036

Denitration of waste gas - by treating with ammonia and hydrogen peroxide

AM

in absence of catalyst, then contacting with metal oxide catalytic layer

Patent Assignee: HITACHI LTD (HITA )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 55097231	A	19800724				198036 B

Priority Applications (No Type Date): JP 794846 A 19790122

Abstract (Basic): JP 55097231 A

Ammonia and H2O2 are added to the gas at  $\geq 400$  degrees C and N oxides are reduced and decomposed into water and nitrogen in the absence of catalysts. Gas left after the process is passed through a metal oxide type catalytic layer, so that the N oxides which remain can be reacted with ammonia. The H2O2 is introduced in several stages.

Waste gas from combustion process can be reduced and decomposed with high efficiency.

Title Terms: DENITRATION; WASTE; GAS; TREAT; AMMONIA; HYDROGEN; PEROXIDE; ABSENCE; CATALYST; CONTACT; METAL; OXIDE; CATALYST; LAYER

Derwent Class: E36; J01

International Patent Class (Additional): B01D-053/34

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): E31-E; E31-H01; E31-H02; E32-A; J01-E02; J01-E02D; N02; N03

Chemical Fragment Codes (M3):

\*01\* C800 C730 C108 C107 C307 C803 C802 C807 C804 C801 C520 N050 N060 N160 Q431 M720 M411 M902

\*02\* C800 C730 C500 N060 N160 Q431 M782 Q508 R010 M411 M902

\*03\* C800 C730 C101 C408 C802 C807 C805 C804 C801 C550 N050 N160 Q431 M782 Q508 R010 M411 M902

? logoff

17sep02 15:39:06 User271967 Session D141.2

Sub account: 2678.2005-001 PPK/CAS

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—97231

⑪ Int. Cl.<sup>2</sup>  
B 01 D 53/34

識別記号  
1 2 9

庁内整理番号  
6675—4D

⑬ 公開 昭和55年(1980)7月24日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 3 頁)

⑭ 脱硝法

⑮ 特 願 昭54—4846

⑯ 出 願 昭54(1979)1月22日

⑰ 発 明 者 小豆畑茂  
日立市幸町3丁目1番1号株式  
会社日立製作所日立研究所内

⑱ 発 明 者 菱沼孝夫  
日立市幸町3丁目1番1号株式

会社日立製作所日立研究所内

⑲ 発 明 者 秋元秀敏  
日立市幸町3丁目1番1号株式  
会社日立製作所日立研究所内  
⑳ 出 願 人 株式会社日立製作所  
東京都千代田区丸の内1丁目5  
番1号

㉑ 代 理 人 弁理士 高橋明夫

明 細 書

発明の名称 脱硝法

特許請求の範囲

1. 400℃以上のガス温度領域にアンモニアと過酸化水素を添加し、無触媒下で窒素酸化物を酸素と水とに還元分解した後、その下流のガスを金属酸化物系触媒を通して、更に残った窒素酸化物とアンモニアを反応させるアンモニア還元脱硝法において、過酸化水素を多段に注入し、かつ触媒層を多分割して設置することを特徴とする脱硝法。

発明の詳細な説明

本発明は燃焼排ガス中の窒素酸化物( $\text{NO}_x$ )の除去法に係り、特に還元剤を添加して $\text{NO}_x$ を無触媒下で還元分解した後、さらに触媒層を通して還元分解する高効率の $\text{NO}_x$ 除去法に関する。

固体触媒を使用せずに $\text{NO}_x$ と還元剤を反応させる気相還元法としては、アンモニアを還元剤に用いる方法が良く知られている。しかしながらこの方法では、 $\text{NO}_x$ 還元に必要な反応温度が800

℃以上と高く、既存の燃焼装置、たとえばボイラ、ガスタービンへの適用を考えた場合、高温ガスの滞留時間が短かいこと、アンモニアの燃焼ガスへの均一拡散が十分達成しにくいことなどの高効率条件から生ずる種々の問題点がある。特にガスタービンにおいては、脱硝温度領域はタービン降流内にあり、事実上本脱硝方式の適用は不可である。これらの問題を解決するために、低温領域における気相還元法の開発が進められている。この一方として、アンモニアと過酸化水素を添加する気相還元法がある。この脱硝方法は比較的低温領域においても、過酸化水素により、予めアンモニアを活性化化学種、例えばアミノラジカル、イミノラジカルと分解し、これらの活性化化学種により $\text{NO}_x$ を還元分解させることにある。本脱硝法により、有効な脱硝反応温度を400℃近傍の低温領域まで拡張することが可能となった。本脱硝において、排ガス中の $\text{NO}_x$ を効果的に還元分解するために必要なアンモニアの量は、アンモニアと $\text{NO}_x$ のモル比(アンモニア/ $\text{NO}_x$ )にして、

(1)

(2)

0.3~1.0程度であり、経済性および未反応アンモニアの流出防止を要すれば0.5~3程度が好ましい。過酸化水素の添加量は、アンモニアの分解に要する量であり、アンモニアと過酸化水素のモル比にして、0.3~1程度である。

しかしながら、アンモニア・過酸化水素気相還元法においては、過酸化水素によりNOが酸化され、生成するNO<sub>2</sub>がアンモニアを酸化してNOを生成するために、アンモニア量が少ない場合には脱硝率が低くなり、脱硝率を高くするために過剰にアンモニアを添加すると、未反応のアンモニアが流出するという大なる欠点を有する。

この問題に対しては、アンモニア・過酸化水素による気相還元法とアンモニアによる接触還元法を組合せることにより、前述した如き、アンモニア・過酸化水素気相還元法の欠点を補い、高性能かつ低アンモニアを低減する脱硝プロセスが開発されている。このプロセスは、アンモニア・過酸化水素法により脱硝を行い、さらにガス温度が800~250℃にある間に触媒層を設置するこ

(3)

本発明の要点は、過酸化水素と触媒を多段に注入もしくは設置することにある。即ちアンモニア・過酸化水素法により脱硝した後に触媒によつてNO<sub>x</sub>を処理し、この触媒通過後更に過酸化水素を注入して気相で脱硝し、また触媒によつて処理することにある。

この方法によれば、気相で脱硝する際に生成するNO<sub>2</sub>の効果によつて触媒の脱硝性能を向上させ、また触媒通過後ではNO<sub>2</sub>がほとんど消失していることを利用して、通過後のガス中に過酸化水素を注入することにより、気相で効果的に脱硝し、また生成するNO<sub>2</sub>により触媒での性能を向上させることができるため、従来の組み合わせプロセスよりも、脱硝性能を大巾に向上できる。

本発明を実施するに際しては、各段の触媒間の間隔はガスの滞留時間に換算して少くとも0.1秒以上、好ましくは0.5秒以上であることが望まれる。また各段の触媒量を多くし過ぎると本発明の効果は低くなり、各段の触媒量は脱硝率が80%以下、好ましくは50%以下程度得られる量が良い。

(5)

とにより、前段で流出する未反応アンモニアにより残りのNO<sub>x</sub>を触媒で接触還元分解し、脱硝率の向上と流出アンモニアの低減化を図るものである。

前述したように、アンモニア・過酸化水素気相還元法においては、NOが還元脱硝されると同時に一部のNOは過酸化水素によりNO<sub>2</sub>に酸化され脱硝率低下の原因となつている。一方、本発明者らは、アンモニアによる接触還元脱硝法においては、NOよりもNO<sub>2</sub>とアンモニアの反応が非常に早く、触媒ではNO<sub>2</sub>の段とどがNOもしくはN<sub>2</sub>へと還元されること、更にNOとアンモニアを反応させるよりもNO<sub>x</sub>(NOとNO<sub>2</sub>の混合)とアンモニアの方が反応しやすく、NOよりもNO<sub>x</sub>として処理した方が高い脱硝率が得られることを実験的に確認した。

本発明の目的は、前述のアンモニア・過酸化水素気相還元法並びにアンモニア接触還元法の特徴を鑑み、両者の組み合わせからなる脱硝プロセスの性能を更に向上する方法を提供することにある。

(4)

い。

以下に、本発明の具体的な実施態様を発電用ガスタービンの場合について、図のフローシートによつて詳述する。通常の発電用ガスタービンは空圧縮機、燃焼室、タービン、発電機、排気ダクト4、燃室から組成される。第1図には、この中の排気ダクトだけを示した。タービンで仕事を終えた燃室排ガス温度は概略450~600℃、静圧14~16気圧、NO<sub>x</sub>濃度は100~200ppm(うち約95%以上はNO)である。タービンを出た排気ガスはダクト4を辿つて燃室から大気に放出されるが、ガス量が多いためダクト内での温度の降下はほとんどない。かかる排気ガス中にアンモニアノズル1、過酸化水素ノズル2によりそれぞれアンモニアと過酸化水素を添加することにより排気ガス中のNO<sub>x</sub>は気相で分解する。そしてその下流に設置された触媒反応器5を通すことにより前段の気相還元における残存NO<sub>x</sub>と未反応NH<sub>3</sub>を接触還元せしめてさらに脱硝を行う。更に下流において過酸化水素ノズル

(6)

3により過酸化水素を添加した触媒反応器6を設置する。

次に、図1図のフローシートをもとに、モデルテストを行った実施例を示す。

モデルテストは燃焼燃焼でその520〜540℃の排ガス1000Nm<sup>3</sup>/hrを300×300mm SUS製矩形ダクトを通過せしめて行つた。燃焼排ガス中ガス組成はNO<sub>x</sub> 98ppm, NO<sub>2</sub> 3ppm, O<sub>2</sub> 14〜16%である。本実験では、ガスのサンプル管8, 9, 10, 11, 12を図1図のように取り付け、化学発光式NO/NO<sub>x</sub>分析計によりNO<sub>x</sub>濃度を測定した。また本実験で使用した触媒は酸化チタン、酸化タンタラムから成るものであり、触媒層5, 6間の距離は4mである。燃焼ガス中に注入したNH<sub>3</sub>は250ppmである。実験結果を表1に示した。

表 1

試	サンプル管 8	サンプル管 9	サンプル管 10	サンプル管 11	サンプル管 12
1	101ppm	72ppm	45ppm	31ppm	19ppm
2	101ppm	72ppm	45ppm	45ppm	34ppm
3	101ppm	72ppm	28ppm	28ppm	28ppm

(7)

(8)

テスト床1は触媒層5, 6にそれぞれ0.05m<sup>3</sup>の触媒をつめ、ノズル2, 3からそれぞれ50ppm, 20ppm相当のH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を注入した時の各サンプル位置でのNO<sub>x</sub>濃度を測定した結果である。

テスト床2はテスト床1と同一条件下、ただしノズル3からはH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を注入しなかつた場合の結果である。

テスト床3は触媒層5に0.1m<sup>3</sup>の触媒を充填して触媒層6を取り外し、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>もノズル2からだけ、50ppm相当分を注入した結果である。

表1の実験結果から、本発明の多段の脱硝プロセスの効果は明白であり、本発明により高い脱硝率を得ることができる。

#### 図面の簡単な説明

図は本発明の実施例のひとつを示す。

1…アンモニアノズル、2…過酸化水素ノズル、3…過酸化水素ノズル、4…排気ガスダクト、5…触媒層、6…触媒層、7…排気ガス、8, 9, 10, 11, 12…サンプル管。

(9)

